

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 15 日 (15.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/18605 A1

(51) 国際特許分類: G03F 7/095, 7/11, 7/00

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05911

(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 31 日 (31.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平 11/248407 1999 年 9 月 2 日 (02.09.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666
東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 眞二

(TANAKA, Shinji) [JP/JP]; 〒444-0932 愛知県岡崎市筒針町字元流 145 松-3 Aichi (JP). 市川 成彦 (ICHIKAWA, Michihiko) [JP/JP]; 〒444-0932 愛知県岡崎市筒針町字元流 145 筒針寮 104 Aichi (JP). 磯野 正直 (ISONO, Masanao) [JP/JP]; 〒444-0864 愛知県岡崎市明大寺町東長峰 24E2 Aichi (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN PRINTING PLATE AND METHOD FOR PRODUCING PHOTSENSITIVE PRINTING PLATE HAVING PROJECTION

(54) 発明の名称: 感光性樹脂印刷版材および凸状を有する感光性樹脂印刷版の製造方法

(57) Abstract: A photosensitive resin plating plate where a photosensitive resin layer, a film layer, and an optical density varying layer are formed in this order in multilayer on a support, and a projecting relief image is formed without the need for any original film and without contaminating the developer.

(57) 要約:

支持体上に感光性樹脂層、フィルム層、光学濃度変化層を少なくとも有しこの順に積層してなる感光性樹脂印刷版材は、原画フィルムを必要としないで、現像液を汚すことなく凸状のレリーフ像を形成することができる。

WO 01/18605 A1



明 細 書

感光性樹脂印刷版材および凸状を有する感光性樹脂印刷版の製造方法

技術分野

本発明は凸状の感光性樹脂印刷版を形成することが可能な感光性樹脂印刷版材に関するもの、およびそれから得られる感光性樹脂印刷版の製造方法に関するものである。得られた感光性樹脂版は凸版、フレキソ印刷版として使用できる。

技術背景

感光性樹脂組成物を印刷用版材として使用することは一般的に行われ、凸版、平版、凹版、フレキソ版印刷の各分野において主流となっている。

このような印刷版材は、ネガティブ、ポジティブの原画フィルムを感光性樹脂層に密着させ、活性光線を原画フィルムを通して照射することにより、感光性樹脂層中に溶剤に溶解する部分と溶解しない部分を形成することでレリーフ像を形成し、印刷版材として使用するものである。

このような印刷版材は、ネガティブ、ポジティブの原画フィルムを必要とし、また、現像工程を必要とすることから、1つの印刷用版材を作製するために、多くの工程と労力を必要とするものであった。

現在、コンピューターが進歩し、コンピューター上で処理された情報を印刷版材上に直接出力し、原画フィルムの作成工程を必要とせずに凸版やフレキソ版の印刷版材を得る方法が提案されている。

具体的には、(1)感光性樹脂層上や感光性樹脂層上に設けた薄膜層上に、トナーや液体インキにより画像形成することで、原画フィルムを必要としない方法（特公昭58-20029号公報、特開平3-110164号公報、特開平10-10709号公報、特開平10-10710号公報など）や、(2)レーザー光を多孔質材料や感光層に照射し、照射された部分を溶融や昇華させることで直接印刷版を得る方法（特開昭52-56601号公報、特開昭53-127005号公報、特公昭56-40033号公報、特開昭61-106249号公報、特表平7-

505840号公報、特表平7-506780号公報、特開平8-99478号公報、特開平8-90947号公報、特開平9-142050号公報、特開平9-254351号公報など）や、(3)感光性樹脂層表面に薄膜層を設け、薄膜層上にレーザーでパターン形成することで原画フィルムを必要としない方法（特開昭58-52646号公報、特許第2773847号公報、特許第2773981号公報、特表平10-509254号公報、特開平8-305007号公報、特開平8-305030号公報、特開平9-171247号公報、特開平9-166875号公報、特開平10-39512号公報、特開平10-39512号公報、特開平10-73917号公報など）が提案されている。

(1)の方法では、トナーや液体インキにより画像形成するために、細かな画像形成することができない問題がある。(2)の方法では、多孔質材料や感光層にエネルギーの高いレーザー光を照射することから、多孔質材料や感光層のレリーフエッジが溶融しシャープな画像を得ることが難しい問題がある。(3)の方法では、現像工程において薄膜層成分が現像液中に分散し、現像液に浮遊している薄膜層成分が感光層表面に付着したり、現像液を廃棄する場合にそれに応じた現像液処理を設ける必要があるなどの問題が発生している。

本発明は、上記問題を鑑みて、原画フィルムを必要としないで、現像液を汚すことなく凸状のレリーフ像を形成することが可能な感光性樹脂印刷版材を提案することにある。

発明の開示

本発明の感光性樹脂印刷版材は、支持体上に感光性樹脂層、光学濃度変化層を少なくとも有し、さらに感光性樹脂層と光学濃度変化層の間にフィルム層を有することを特徴とする感光性樹脂印刷版材、である。

また、本発明の凸状を有する感光性樹脂印刷版の製造方法は、光学濃度変化層に画像を形成する工程、その画像を通して感光性樹脂層を露光して潜像を形成する工程、感光性樹脂層からフィルム層と光学濃度変化層を剥離する工程、感光性樹脂層を現像する工程を、この順に少なくとも有することを特徴とする凸状の感光性樹脂印刷版の製造方法、である。

発明を実施するための最良の形態

本発明における感光性樹脂印刷版材は、支持体上に感光性樹脂層、フィルム層、光学濃度変化層を少なくとも有し、この順に積層した構成を有する。

<感光性樹脂層>

本発明における感光性樹脂層とは、300～400nmの光を照射することにより、光硬化する層である。感光性樹脂層は、感光性樹脂組成物を厚さ0.1～1.0mmのシート状に形成したものである。

この感光性樹脂組成物は、一般にエチレン性不飽和モノマと光重合開始剤を少なくとも含有するものである。

エチレン性不飽和モノマとは、ラジカル重合により架橋可能な物質である。ラジカル重合により架橋可能な物質であれば、特に限定されるものではないが、一般に次のようなものを挙げることができる。2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、 β -ヒドロキシ- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチルフタレートなどの水酸基を有する（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート等のシクロアルキル（メタ）アクリレート、クロロエチル（メタ）アクリレート、クロロプロピル（メタ）アクリレート等のハロゲン化アルキル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルコキシアルキル（メタ）アクリレート、フェノキシエチルアクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレートなどのフェノキシアルキル（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングレコール（メタ）アクリレートなどのア

ルコキシアルキレングリコール（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ジアセトン（メタ）アクリルアミド、N，N'－メチレンビス（メタ）アクリルアミドのような（メタ）アクリルアミド類、2，2－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2，2－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3－クロロ－2－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、などのエチレン性不飽和結合を1個だけ有する化合物、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリエチレングリコールのジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートのようなポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルに不飽和カルボン酸や不飽和アルコールなどのエチレン性不飽和結合と活性水素を持つ化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートなどの不飽和エポキシ化合物とカルボン酸やアミンのような活性水素を有する化合物を付加反応させて得られる多価（メタ）アクリレート、メチレンビス（メタ）アクリルアミドなどの多価（メタ）アクリルアミド、ジビニルベンゼンなどの多価ビニル化合物、などの2つ以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物などが挙げられる。

光重合開始剤とは、光によって重合性の炭素－炭素不飽和基を重合させることができるものであれば特に限定されない。なかでも、光吸収によって、自己分解や水素引き抜きによってラジカルを生成する機能を有するものが好ましく用いられる。例えば、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、アントラキノン類、ベンジル類、アセトフェノン類、ジアセチル類などある。

本発明における感光性樹脂組成物は固体状態にして形態を保持するために、担体樹脂を加えることが好ましい。このような担体樹脂としては、使用するインキによって、使い分けられるのが一般的である。水性インキを使用する印刷版材を得る場合には、担体樹脂として、ブタジエンゴム、ニトリルゴム、ウレタンゴム、

イソpreneゴム、スチレンブタジエンゴム、スチレンイソpreneゴムなどの汎用ゴムやエラストマーが使用される。油性インキを使用する場合は、水溶性ポリアミド樹脂、部分ケン化ポリ酢酸ビニルなどの親水性樹脂が使用される。

その他の成分として、相溶性、柔軟性を高めるための相溶化剤としてエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタンなどの多価アルコール類や液状ポリブタジエンや液状ポリイソpreneなどの液状ゴムを添加することも可能であり、熱安定性を上げる為に、従来公知の重合禁止剤を添加することができる。好ましい重合禁止剤としては、フェノール類、ハイドロキノン類、カテコール類などが挙げられる。また、染料、顔料、界面活性剤、紫外線吸収剤、香料、酸化防止剤などを添加することもできる。

担体樹脂を含有する感光性樹脂組成物から感光性樹脂層を得る方法としては、担体樹脂をその樹脂を溶解できる溶剤に溶解した後に、エチレン性不飽和モノマ、光重合開始剤を添加して充分攪拌し、感光性樹脂組成物溶液を得て、この溶液から溶剤を除去した後に、接着剤を塗布した支持体上に溶融押し出しすることにより得たり、溶剤を含む感光性樹脂組成物溶液を接着剤を塗布した支持体上に流延した後に溶剤を乾燥除去することで得ることができる。

<支持体>

本発明における支持体とは、スチール、ステンレス、アルミニウムなどの金属やポリエステルなどのプラスチックシート、スチレンブタジエンゴムなどの合成ゴムシートのことである。

支持体の厚みは、使用目的に応じて異なり、通常0.1mm～10mmの間で使用される。

<フィルム層>

本発明におけるフィルム層とは、紫外線を透過する熱可塑性フィルムであれば特に限定されるものではない。具体的には、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルムなどが使用できる。

これらフィルム層の厚みは、好ましくは1～30μmの厚みであり、さらに好

ましくは $6 \sim 20 \mu\text{m}$ である。 $1 \mu\text{m}$ 以上であればフィルムを感光性樹脂層から剥離したときに破れることなく剥離することができるので適しており、 $30 \mu\text{m}$ 以下であればフィルムを通じて露光したときに形成される感光性樹脂層のレリーフ像が焼きぼけることなく形成できることから適している。

また、光学濃度変化層とフィルム層との接着性を向上させるために、フィルム層の透明性を損なわない範囲でフィルム層の光学濃度変化層側の表面に粗面化処理が施されていてもよい。

フィルム層の粗面化処理としては公知の方法が適用できる。具体的には、例えばEC処理、コロナ処理、プラズマ処理、電子線照射、X線照射処理、溶剤処理、あるいは機械的エンボス加工、サンドブラスト加工、また、結晶化促進処理、フィルムへの結晶化促進剤添加、無機粒子および相溶性のない有機ポリマの添加、さらには平滑なフィルム上への無機粒子あるいは有機ポリマを含む塗液のコーティングなどを挙げることが出来る。

<接着層>

さらに、必要に応じて粗面化処理後あるいは未処理のフィルム層上に接着層を設けてもよい。接着層としては、有機チタネートやシランカップリング剤層の他、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、尿素樹脂、アクリル樹脂、およびこれらを2種以上混合したものなどを挙げることが出来る。

シランカップリング剤としては、ビニルシラン、(メタ)アクリロイルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシラン、クロロシラン等公知のものが全て使用できるが、なかでも(メタ)アクリロイルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、メルカプトシランが好ましく使用される。これらのシランカップリング剤は、適当な溶剤に溶かして希薄溶液の状態で基板上に塗布し、熱キュアを行ったり、蒸着法により形成することができる。このシランカップリング剤層の膜厚は、シランカップリング剤の単分子膜が形成される程度の膜厚があれば十分であり、具体的には500オングストローム以下が好ましく、100オングストローム以下がより好ましい。膜厚が500オングストロームよりも厚い場合には、光学濃度変化層との接着性が低下しやすくなる。

<光学濃度変化層>

本発明における光学濃度変化層とは、レーザー光が照射されることにより光学濃度の値が変化する層のことである。

本発明における光学濃度変化層でいう光学濃度 (Optical Density) とは、一般にDで表され、以下の式で定義される。

$$D = \log_{10} O = \log_{10} (1/T) = \log_{10} (I_0/I)$$

ここで $O = I_0/I$ は黒化度、Tは透過率、 I_0 は透過率測定の際の入射光強度、Iは透過光強度である。

光学濃度の測定には、透過光強度の測定を行って算出する方法と入射光強度の測定を行って算出する方法が知られているが、本発明における光学濃度は透過光強度から算出した値をいう。

このような光学濃度は、例えばオルソマチックフィルターを用いて、マクベス透過濃度計「TR-927」(コルモルゲンインスツルメンツ (Kollmorgen Instruments Corporation) 社製) を用いることで測定できる。

光学濃度変化層の光学濃度は、レーザー光照射前の光学濃度が2.0以上または0.5以下であるが、レーザー光照射後の光学濃度が、それぞれ0.5以下または2.0以上に変化する特徴を有するものである。

光学濃度が2.0以上を有するときは紫外線を実用上遮断する働きを有しており、光学濃度が0.5以下を有するときは紫外線を実用上透過するものである。

使用するレーザーとしては、光学濃度変化を生じさせるレーザーであれば特に限定するものではないが、可視光レーザーや赤外線レーザーが適しており、特に赤外線レーザーが適している。

レーザー光により光学濃度を変化させる方法としては、(方法1) 光学濃度変化層に金属酸化物を含む組成物や易熱分解性化合物と光熱変換物質を含む組成物層を形成したり、炭素などの薄膜層を形成し、レーザー光を照射することで蒸発または消色させ光学濃度変化を起こさせる方法、(方法2) 光学濃度変化層にレーザー発色できる組成物層を形成し、レーザー光を照射し発色させることで光学濃度変化を起こさせる方法がある。

まず、(方法1) について説明する。

この場合の光学濃度変化層は、レーザー光を照射する前の光学濃度として、2.

0以上を有し、レーザー照射部の光学濃度が0.5以下となる層である。

このような光学濃度が2.0以上を有する層はコーティングや蒸着・スパッタリングにより得ることが出来る。

コーティングにより光学濃度変化層を形成する場合、コーティングする組成物としては、金属酸化物を含む組成物や易熱分解性化合物と光熱変換物質を含む組成物を挙げることが出来る。

易熱分解性化合物としては、硝酸アンモニウム、硝酸カリウム、硝酸ナトリウム、ニトロセルロース等のニトロ化合物や有機過酸化物、ポリビニルピロリドン、アゾ化合物、ジアゾ化合物あるいはヒドラジン誘導体が好ましく使用されるが、溶液の塗工性の面などから高分子化合物であるポリビニルピロリドンやニトロセルロースが特に好ましい。

ニトロセルロースを用いる場合、ニトロセルロースの粘度はASTM D301-72に規定された測定方法で1/16秒～1秒であることが好ましく、1/8秒～1/2秒がより好ましい。ここで、粘度はニトロセルロースの重合度に対応しており、粘度が低いことはすなわち重合度が低いことを意味する。この粘度が1/16秒よりも大きいと、ニトロセルロースの重合度が十分高いために高光学濃度層表面に傷がつくこともなく、1秒よりも小さいと粘度が高くなることによる取扱いの不便さが生じない。

これらポリビニルピロリドンやニトロセルロースの使用量は、全光学濃度変化層組成物に対して80重量%以下が好ましく、10～60重量%がより好ましい。使用量が80重量%以下とすれば、下記光熱変換物質量の低下に伴い易熱分解性化合物の分解がうまくできないという問題が発生しない。

上記の易熱分解性化合物にレーザ光が照射された時に、効率良く熱分解反応を起こすために、光熱変換物質を含有させることが好ましい。

このような化合物としては、光を吸収して熱に変換し得る物質であれば、特に限定されるものではない。例えばカーボンブラック、アニリンブラック、シアニンブラック等の黒色顔料、フタロシアニン、ナフタロシアニン系の緑色顔料、ローダミン色素、アミニウム塩、ナフトキノ系色素、ポリメチン系染料、ジイモニウム塩、アゾイモニウム系色素、カルコゲン系色素、カーボングラファイト、

鉄粉、ジアミン系金属錯体、ジチオール系金属錯体、フェノールチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、アリアルアルミニウム金属塩類、結晶水含有無機化合物、硫酸銅、硫化クロム、珪酸塩化合物や、酸化チタン、酸化バナジウム、酸化マンガン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化タングステン等の金属酸化物、これらの金属の水酸化物、硫酸塩、さらにビスマス、スズ、テルル、鉄、アルミの金属粉等の添加剤を添加することが好ましい。

その他、光熱変換物質としては、染料もまた有用である。特にアジン系の染料は有用であり、具体例の一部としては“ニグロシン”（池田化学工業（株）製）、“スピリットブラック S B”、“スピリットブラック A B”、“バリファーストブラック” 3 8 1 0 や 3 8 2 0 （オリエント化学工業（株）製）“スピリットニグロシン（SPIRIT NIGROCINE）” S J （ダイスペシャリティー（DYE SPECIALTIE S, Inc.）社製）などを挙げる事が出来る。

これらアジン系染料と赤外線吸収剤の組み合わせは特に好ましい組成となる。

これらのなかでも、光熱変換率および、経済性、および取扱い性の面から、カーボンブラックが特に好ましい。カーボンブラックは、その製造方法からファーンエスブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等に分類されるが、ファーンエスブラックは粒径その他の面で様々なタイプのものが市販されており、商業的にも安価であるため、好ましく使用される。

また、先に挙げた染料は、光学濃度変化層を設ける際の塗液の分散性、塗工性に関して有利なことから、カーボンブラック同様、特に好ましく用いられる。

これら光熱変換物質の使用量は全光学濃度変化層組成物に対して 2 ～ 7 5 重量% が好ましく、5 ～ 7 0 重量% がより好ましい。2 重量% よりも多い場合には光熱変換が効率良くでき、7 5 重量% よりも少ない場合には高光学濃度層に傷がつきやすいという問題やフィルム層との接着不良が発生しやすいという問題が生じない。

また、尿素及び尿素誘導体、亜鉛華、炭酸鉛、ステアリン酸鉛、グリコール酸等の熱分解助剤を添加することも有効である。

これら熱分解助剤の添加量は、全感光層組成物に対して 0. 0 2 ～ 1 0 重量%

が好ましく、0.1～5重量％がより好ましい。

光学濃度変化層の表面クラックを防止するためにバインダー樹脂を含有することを好ましい。具体的には、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂などが挙げられる。これら樹脂は組み合わせて使用することも可能である。

これらバインダー樹脂の使用量は全光学濃度変化層組成物に対して60重量％以下が好ましい。60重量％より多い場合には、光学濃度変化層の熱分解が効率よくできない場合がある。

本発明の光学濃度変化層は、紫外光を遮断するために2.0以上の光学濃度を必要とする。そのため、光学濃度変化層に色材を含有させる必要がある。ただし前述の光熱変換物質が可視および紫外光に特性吸収有し、該層が着色して規定値の光学濃度が得られる場合には、色材を含有させる必要はない。

このようなコーティングにより得られる光学濃度変化層の厚さは0.5 μm ～100 μm であることが好ましく、1 μm ～50 μm がより好ましい。0.5 μm 以上であれば、表面傷が発生しにくく、また光の漏れが生じにくく、一定の光学濃度を得ることができ、また高い塗工技術を必要としない。また、100 μm 以下であれば光学濃度に変化を与えるのに高いエネルギーが必要とされないで、コスト的に有利である。

また、光学濃度変化層は紫外線に対して実質的に不透過であれば薄膜層であってもよく、このような薄膜層の形成方法としては、真空蒸着、スパッタリングの何れかの方法で行うことが好ましい。

真空蒸着は、 10^{-4} ～ 10^{-7} mmHgの減圧容器中で、金属と炭素を加熱蒸発させ、基板の表面に薄膜を形成させるのが一般的である。

スパッタリングは 10^{-1} ～ 10^{-3} mmHgの減圧容器中で1対の電極に直流あるいは交流電圧を加え、グロー放電を起こさせ、陰極のスパッタリング現象を利用して基板上に薄膜を形成する。

本発明で必要とされる光学濃度を与える薄膜層として、炭素の薄膜層を第一に挙げることが出来る。ここでいう炭素薄膜は、いわゆるダイヤモンド薄膜やグラファイト薄膜ではなく非晶質炭素薄膜である。非晶質炭素薄膜はイオンビーム蒸

着、イオン化蒸着等の通常の真空蒸着や、イオンビームスパッタリング等のスパッタリングを行えばほぼ選択的に得ることが出来る。

炭素薄膜形成方法としては、真空蒸着、スパッタリングの何れかの方法で行うことが好ましい。

炭素薄膜形成の真空蒸着は、 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ mmHg の減圧容器中で、炭素を加熱蒸発させ、基板の表面に薄膜を形成させるのが一般的である。この時、炭素は融点が 3923 K とかなり高いために、蒸着するためには炭素の加熱温度及び蒸着時間を長くする必要がある。

炭素薄膜形成のスパッタリングは $10^{-1} \sim 10^{-3}$ mmHg の減圧容器中で 1 対の電極に直流あるいは交流電圧を加えて、グロー放電を起こさせ、陰極のスパッタリング現象を利用して基板上に薄膜を形成する。この方法では、融点が高い炭素でも比較的容易に薄膜を形成することができる。

光学濃度変化層を与える薄膜層としては、炭素の薄膜層の他に金属の薄膜層を挙げることができる。金属の具体例としては、以下のようなものを挙げることが出来るがこれらに限定されるものではない。テルル、スズ、アンチモン、ガリウム、マグネシウム、ポロニウム、セレン、タリウム、亜鉛、アルミニウム、シリコン、ゲルマニウム、錫、銅、鉄、モリブデン、ニクロム、インジウム、イリジウム、マンガン、鉛、リン、ビスマス、ニッケル、チタン、コバルト、ロジウム、オスニウム、水銀、バリウム、パラジウム、ビスマスや特公昭 41-14510 号公報に記載されているような化合物、例えば炭化珪素、窒化ホウ素、燐化ホウ素、燐化アルミ、アンチモンとアルミニウムの合金、ガリウムと燐の合金、ガリウムとアンチモンの合金など。好ましくは、テルル、スズ、アンチモン、ガリウム、マグネシウム、ポロニウム、セレン、タリウム、亜鉛、ビスマス、アルミニウムが挙げられる。

金属光沢が大きくなると、表面でのレーザー光の反射が大きくなるため、感度の面から金属材料としては、金属光沢の小さい材料が好ましい。

また、瞬間的に一部または全部が蒸発、または融解する金属としては、融点が 2000 K 以下であれば、どのようなものでも好ましく使用できる。融点が 2000 K よりも大きいと、レーザー光を照射しても、蒸発または融解するのに時間

がかかるため、結果的に版材の感度が低下してしまうためである。

融点に関して、より好ましくは1000K以下のものである。具体的には、テルル、スズ、アンチモン、ガリウム、マグネシウム、ポロニウム、セレン、タリウム、亜鉛、ビスマスが好ましく使用され、より好ましくはテルル、スズ、亜鉛を挙げることが出来る。これらの金属は、薄膜にレーザー光が照射された時に、熱によって容易に蒸発、または融解するため特に好ましい。

またこれらの金属は、2種類あるいは3種類のアロイとすることによって、より融点が低下しやすくなり感度も向上するため、特に好ましいと言える。具体的には、テルルとスズ、テルルとアンチモン、テルルとガリウム、テルルとビスマス、テルルと亜鉛のアロイが好ましく、より好ましくは、テルルと亜鉛、テルルとスズのアロイである。3種類のアロイでは、テルルとスズと亜鉛、テルルとガリウムと亜鉛、スズとアンチモンと亜鉛、スズとビスマスと亜鉛、のアロイが好ましく、より好ましくは、テルルとスズと亜鉛、スズとビスマスと亜鉛のアロイである。

このような金属の薄膜の形成方法としては、真空蒸着、スパッタリングの何れかの方法で行うことが好ましい。

さらに、光学濃度変化層を与える薄膜層として、炭素と金属を含む薄膜層も使用できる。炭素と金属を、同時に蒸着またはスパッタリングすることによって、薄膜の光学濃度は向上し、より赤外線レーザー光を吸収しやすくなるというメリットがある。

その結果、多くの金属が感熱層として使用できる。

この時用いる金属あるいはアロイは、蒸着や、スパッタリングができるものであれば特に限定はされないが、融点が2000K以下の金属が好ましく、1000K以下がより好ましい。融点が2000Kよりも高いと、炭素を同時に蒸着あるいはスパッタリングしても、画像が形成されにくい。

これらの金属と炭素を同時に蒸着、またはスパッタリングする場合、形成された薄膜での炭素の重量%は、10重量%以上が好ましく、30重量%以上がより好ましい。炭素が10重量%よりも、少ないと赤外線レーザー光の吸収率が低下して感度も低下しやすい。

また、薄膜の膜厚も感度に大きな影響を与える。すなわち、膜厚が厚すぎると、薄膜を蒸発、融解させるために要するエネルギーが余分に必要となるために、版材の感度が低下してしまうのである。それ故、薄膜の膜厚としては1000オングストローム以下が好ましく、20～1000オングストロームがより好ましく、40～200オングストロームが特に好ましい。膜厚が20オングストロームよりも薄くても感度が低下してしまうためである。

次に（方法2）について説明する。

この場合の光学濃度変化層は、レーザー照射前の光学濃度が0.5以下でありレーザー照射後の光学濃度が2.0以上に变化する層である。

このような光学濃度変化層としては、通常、光熱変換物質層および熱発色層を形成するか、もしくは、光熱変換物質層と熱発色層を構成する物質を混合して形成された層のいずれかにより得ることができる。

まず、光熱変換物質層とは、レーザー光を吸収して熱を発生する層である。そのような物質としては、300nm～400nmの波長の光透過性および透明性を有し赤外線または近赤外線を吸収する色素、特に染料が好ましく使用される。特に好ましい色素としては、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、ジチオール金属錯体系、ピアズレニウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アゾ系分散色素、ビスアズ系、ビスアゾスチルベン系、ナフトキノ系、アントラキノ系、ペリレン系、ポリメチン系、インドアニリン金属錯体染料、分子間型CT系、ベンゾチオピラン系、スピロピラン系、ニグロシン系、チオインジゴ系、ニトロソ系、キノリン系、フルギド系の色素、特に染料などが挙げられる。

これら中では、レーザー光の吸収率の点から、シアニン系、ポリメチン系、ナフタロシアニン系の染料が特に好ましい。

これらレーザー光を吸収し熱を発生する化合物の含有量は、光熱変換物質層組成物の固形分中1～40重量%が好ましく、5～25重量%がより好ましい。1重量%以上とすることでレーザー光の吸収を効率的に行うことができ、40重量%以下にすることで光熱変換物質層組成物の物性に悪影響を及ぼすこともなくなる。

光熱変換層組成物には、通常、担体樹脂を含有させる。使用する樹脂としては特に限定するものではないが、次の様なものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。

担体樹脂は、光熱変換物質層組成物に対して20～99重量%が好ましく、30～60重量%がより好ましい。20重量%以上にすることによって、光熱変換層の形態保持ができ、99重量%以下にすることにより、光熱変換効率に悪影響を及ぼすことのない層となる。

その他の成分として、必要に応じて、可塑剤を添加することが可能である。可塑剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどのグリコール類、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、液状ポリブタジエン、液状イソプレンゴムなどの液状ゴムなどが挙げられる。

光熱変換物質層の厚みとしては、十分な発熱機能を有するものであれば、特に限定するものではないが、 $0.1\mu\text{m}$ ～ $30\mu\text{m}$ が好ましい範囲である。

本発明における熱発色層とは、加熱前は紫外線を透過可能で、加熱することにより発色し紫外線が実質上不透過となる層である。このような機能を有するものであれば特に限定するものではないが、通常、発色剤と顕色剤を含有させることで、このような機能を持たせることが知られている。例えば、特開昭61-121875号公報、特開平1-99873号公報、特開平5-104859号公報に記載されている物質を使用することで、機能を持たせることができる。

熱発色層とは、加熱されることで発色する層のことである。通常、熱発色層には発色剤と顕色剤を含有することで目的の特性を持たせることができる。

発色剤としては、従来公知のものを使用することができる。例えば、トリフェニルメタンフタリド系、トリアリルメタン系、フェノチアジン系、チオフェルオラン系、キサントレン系、インドフタリル系、スピロピラン系、アザフタリド系、クロメノピラゾール系、メチン系、ローダミンアニリノラクタム系、ローダミン

ラクタム系、キナゾリン系、ジアゾキサンテン系、ビスラクトン系等のロイコ化合物が好ましく用いられる。

顕色剤としては、フェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸およびその金属塩、二塩基酸、有機リン酸化合物などが挙げられる。

通常、発色剤と顕色剤を固定化させるために担体樹脂を混合する。担体樹脂としては特に限定するものではないが、具体的には次のようなようなものが挙げられる。ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、セルロール樹脂、アクリル樹脂、ポリビニルピロリドン、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリブタジエン、ポリイソプレン、スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴムなどが挙げられるがこれらに限定するものではない。また、必要に応じて可塑剤や発色防止剤などを添加することができる。

熱発色層の厚みとしては、発色することによって実質的に紫外線の透過を防止する機能を有するのであれば特に限定するものではないが、 $0.1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ であることが好ましい。 $0.1\mu\text{m}$ 以上あれば、紫外線の透過を防止する機能を発現することが可能となり、 $30\mu\text{m}$ 以下であればバインダー樹脂による紫外線吸収を低く押さえることができるので好ましい。

<感光性樹脂印刷版材の作製方法>

感光性樹脂印刷版材の作製方法としては、フィルム層上に光学濃度変化層を形成した後に、前述の支持体上に形成された感光性樹脂層上に加熱又は非加熱のプレスにより圧着したり、加熱又は非加熱のロールによりラミネートすることにより、支持体上に、感光性樹脂層、フィルム層、光学濃度変化層がこの順に積層された感光性樹脂印刷版材を得ることができる。

必要に応じて、感光性樹脂層とフィルム層の間に、フィルム剥離層を設けることができる。これは、感光性樹脂層からフィルム層を剥離するときに、容易に剥離することを可能にする機能を有する。

フィルム剥離層の剥離のしやすさの程度は、フィルムを剥離する際の剥離力で表すことができる。感光性樹脂層から早さ $200\text{mm}/\text{分}$ のスピードで剥離する時、カバーフィルム 1cm 当たりの剥離力が $0.5\sim 20\text{g}/\text{cm}$ であることが好ましく、 $1\sim 15\text{g}/\text{cm}$ がさらに好ましい。

0.5 g/cm以上であれば、作業中にカバーフィルムが剥離してくることなく作業できるので好ましく、20 g/cm以下であれば無理なくカバーフィルムを剥離することができるので好ましい。

フィルム剥離層を構成する物質は、上記条件を満たせば特に限定するものではない。具体的なものとしては、ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、ポリアミド樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体、セルロースなどの樹脂を使用できる。これら樹脂を組み合わせても良いし、2層以上から構成されても良い。

フィルム剥離層の厚みは、0.2 μ m～20 μ mが好ましい。0.2 μ m以上であると感光性樹脂層からの物質の影響を受けずに安定した剥離力を得ることができるので好ましい。20 μ m以下であると感光性樹脂層に良好な画像形成を行うことができるので好ましい。

フィルム剥離層は、予めフィルム層表面にスリットダイコーター、グラビアコーターやリバースコーターなどにより塗工しておいたり、フィルム層と感光性樹脂層を加熱プレスしたり、加熱ラミネートする際に、フィルム剥離層を形成する樹脂を挟み込みながら行うことにより形成することができる。

次に必要であれば、光学濃度変化層上に、保護層を設けることができる。これは、光学濃度変化層を保護する働きをするものである。保護層により、作業中に光学濃度変化層の表面を傷つけ、所望の画像を形成できないなどの問題が防止することができる。

保護層は、光学濃度変化層を保護する機能を有するものであれば特に限定するものではないが、一般には、ポリエチレンテレフタレートフィルムやポリブチレンテレフタレートフィルムなどのフィルムや、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロン樹脂、ウレタン樹脂などの樹脂をコーティングすることで得られる樹脂被膜が好適に使用できる。

保護層の厚さは、フィルムの場合には50 μ m～200 μ mが好ましく使用できる。50 μ m以上であると、保護する機能が発現するので好ましく、200 μ m以下であると使用する際に保護層を容易に剥離できるので好ましい。樹脂被膜の場合は、2～50 μ mが好ましく使用できる。2 μ m以上であれば保護する機

能が発現するので好ましく、 $50\mu\text{m}$ 以下であれば樹脂被膜の曲げ強度が低く使用するのに適しているのが好ましい。

＜感光性樹脂印刷版の製造方法＞

以上のようにして得られた感光性樹脂印刷版材から次のようにして、凸状を有する感光性樹脂印刷版を製造することができる。

本発明における凸状を有する感光性樹脂印刷版の製造方法は、光学濃度変化層に画像を形成する工程、その画像を通して感光性樹脂層を露光して潜像を形成する工程、感光性樹脂層からフィルム層と光学濃度変化層を剥離する工程、感光性樹脂層を現像する工程を、この順に少なくとも有する。

光学濃度変化層に画像を形成する工程とは、保護層としてフィルムを装着している場合はフィルムを剥離後、レーザーにより光学濃度変化層上に画像状に照射する工程のことである。レーザー光が照射された部分と照射されなかった部分との光学濃度差ができ、光学濃度の高い部分は2.0以上を有し、光学濃度の低い部分は0.5以下となる。レーザー光照射には通常のレーザー光源が使用されるが、この時の光源としては、発振波長が $300\text{nm}\sim 1500\text{nm}$ の範囲にあるArイオンレーザー、Krイオンレーザー、He-Neレーザー、He-Cdレーザー、ルビーレーザー、ガラスレーザー、半導体レーザー、YAGレーザー、チタンサファイアレーザー、色素レーザー、窒素レーザー、金属蒸気レーザー等の種々のレーザーが使用できる。中でも、半導体レーザーは近年の技術的進歩により、小型化し、経済的にも他のレーザー光源よりも有利であるので好ましい。光学濃度変化層に描画する場合のレーザーエネルギーとしては、特に限定するものではないが、 $400\text{mJ}/\text{cm}^2\sim 5000\text{mJ}/\text{cm}^2$ が好ましい。

画像を通して感光性樹脂層を露光し潜像を形成する工程とは、上記の方法でレーザー照射された感光性樹脂印刷版材に、通常 $300\sim 400\text{nm}$ の波長の光をレーザーにより画像が形成された光学濃度変化層を通して全面に照射する工程である。この際、感光性樹脂印刷版材のサイド面からも照射光が入り込むので、照射光が透過しないカバーでサイド面を覆うようにしておくのが好ましい。通常 $300\sim 400\text{nm}$ の波長を照射できる光源として、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノン灯、カーボンアーク灯、ケミカル灯などが使用

できる。照射光で照射された部分の感光性樹脂層は、現像液により溶出分散できない物質に変化する。

感光性樹脂層からフィルム層と光学濃度変化層を剥離する工程とは、フィルム層と光学濃度変化層を感光性樹脂層から剥離し、感光性樹脂層面を露出する工程のことである。手で剥離しても良いし、機械により剥離しても良い。

感光性樹脂層を現像する工程とは、感光性樹脂層を溶解分散可能の現像液を持つブラシ式洗い出し機やスプレー式洗い出し機に装着し現像する工程である。照射光で照射された部分が残存しレリーフ像が形成される。

その後、必要であれば、感光性樹脂印刷版材の乾燥、後露光、粘着除去を行い、印刷機に装着できる感光性樹脂印刷版として使用できる。

実施例

以下、本発明を実施例で詳細に説明する。

実施例で用いた各層組成物、その製造方法を以下に示す。

(1) フィルム層

フィルム層 1 : ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み 8 μm)

(“ルミラー” 東レ (株) 製)

フィルム層 2 : ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚み 50 μm)

(“ルミラー” 東レ (株) 製)

フィルム層 3 : ポリプロピレンフィルム (厚み 6 μm)

(“トレファン” 東レ (株) 製)

(2) 光学濃度変化層組成物

光学濃度変化層組成物 1

以下の成分を室温で混合し、均一溶液とした。

(a) カーボンブラック (MA100、三菱化学 (株) 製) 24 重量部

(b) ニトロセルロース 27 重量部

(c) エポキシ樹脂 (“エピコート” 828、油化シェルエポキシ (株) 製) 15 重量部

(d) メラミン樹脂 (“ユーバン” 2061、三井化学 (株) 製) 14 重量部

- | | |
|---|---------|
| (e) アクリル酸エステル (“ライトアクリレート” 3EG-A、共栄社化学工業(株)製) | 10 重量部 |
| (f) N, N-ジメチルホルムアルデヒド | 100 重量部 |
| (g) メチルイソブチルケトン | 370 重量部 |

光学濃度変化層組成物 2

以下の成分を室温で混合し、均一溶液とした。

- | | |
|--|---------|
| (a) ポリビニルピロリドン (“K-120” ISPジャパン製) | 40 重量部 |
| (b) ポリメチン系染料 (“KAYASORB” IR820 (B)、日本化薬(株)製) | 5 重量部 |
| (c) アジン系染料 (“SPIRIT NIGROCINE” SJ、DYE SPECIALTIES, Inc. 製) | 60 重量部 |
| (d) メチルエチルケトン | 250 重量部 |
| (e) メタノール | 100 重量部 |
| (f) メチルセロソルブ | 200 重量部 |

光学濃度変化層組成物 3

A. 光熱変換物質層組成物

以下の成分を室温で混合し、均一溶液とした。

- | | |
|--|---------|
| (a) ポリビニルピロリドン (“K-120” ISPジャパン製) | 40 重量部 |
| (b) ポリメチン系染料 (“KAYASORB” IR820 (B)、日本化薬(株)製) | 5 重量部 |
| (c) メチルエチルケトン | 250 重量部 |
| (d) メタノール | 100 重量部 |
| (e) メチルセロソルブ | 200 重量部 |

B. 熱発色層組成物

以下の成分を室温で混合し、均一溶液とした。

- | | |
|--|--------|
| (a) 3-(N-イソアミル-N-エチルアミン)-7, 8-ベンズフルオラン | 10 重量部 |
|--|--------|

(b) オクタデシルホスホン酸	30 重量部
(c) 塩化ビニル酢酸ビニル共重合体	30 重量部
(d) トルエン	135 重量部
(e) メチルエチルケトン	135 重量部

(3) 感光性樹脂層組成物

感光性樹脂層組成物 1

数平均分子量 600 のポリエチレングリコールの両末端にアクリロニトリルを付加し、これを水素還元して得た α , ω -ジアミノポリオキシエチレンとアジピン酸との等モル塩 60 重量部、 ϵ -カプロラクタム 20 重量部およびヘキサメチレンジアミンとアジピン酸との等モル塩 20 重量部を通常の条件で熔融重合して相対粘度（ポリマ 1 g を抱水クロラール 100 ml に溶解し、25℃で測定）が 2.50 のポリアミドを得た。

(a) 上記ポリアミド	50 重量部
(b) エチレン性不飽和化合物としてグリシジルメタクリレート 1 モルとアクリル酸 1 モルの付加反応物	30 重量部
(c) プロピレングリコールジグリシジルエーテル 1 モルとアクリル酸 2 モルの付加重合物	15 重量部
(d) ジエチレングリコール	5 重量部
(e) ジメチルベンジルケタール	1 重量部
(f) ヒドロキノンモノメチルエーテル	0.01 重量部
(g) 水	30 重量部
(h) エタノール	70 重量部

からなる感光性樹脂組成物。

感光性樹脂層組成物 2

原料として水 100 重量部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル 3 重量部、過硫酸カリ 0.3 重量部、 t -ドデシルメルカプタン 0.2 重量部、メチルメタクリレート 29 重量部、メタクリル酸 1 重量部、ブタジエン 70 重量部を 50℃で 20 時間反応させ、数平均粒子径 140 nm、ガラス転移温度 -52℃、固形分濃度 50.5% の“水分散ラ

テックスゴム 1”を得た。

原料として、水 65 重量部、不均化ロジン酸カリウム 1.3 重量部、オレイン酸カリウム 1.7 重量部、アルキルスルホン酸ナトリウム 1.5 重量部、t-ブチルメルカプタン 0.05 重量部、ポラメンタンヒドロペルオキシド 0.1 重量部、硫酸鉄 0.003 重量部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩 0.006 重量部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.005 重量部、硫酸カリウム 1.2 重量部、ブタジエン 100 重量部を使用し、重合温度 5℃の低温重合により反応させた。重合転換率は約 60%であった。数平均粒子径 350 nm、固形分濃度 55%の“水分散ラテックスゴム 2”を得た。

- (a) 水分散ラテックスゴム 1 33.6 重量部 (固形分で 17 重量部)
- (b) 水分散ラテックスゴム 2 14.5 重量部 (固形分で 8 重量部)
- (c) フェノキシポリエチレングリコールアクリレート 16 重量部
- (d) グリセリンポリエーテルポリオールと無水コハク酸と 2-ヒドロキシエチルアクリレートの重縮合物 14 重量部
- (e) ポリブタジエンゴム (日本ゼオン社製 “Nipol” 1220L) 20 重量部
- (f) ニトリルゴム (日本ゼオン社製 “Nipol” 1042) 20 重量部
- (g) ベンジルジメチルケタール 1 重量部
- (h) ジオクチルフタレート 2 重量部
- (i) ハイドロキノンモノメチルエーテル 0.1 重量部

で加熱混合して水分を除去して得られた感光性樹脂組成物。

実施例 1

フィルム層 1 上に光学濃度変化層組成物 1 をバーコーターを用いて塗布し、140℃の熱風中で 2 分間乾燥して、膜厚 1.5 μm の光学濃度変化層を形成した。

このように作成した光学濃度変化層組成物を塗布したフィルムをマクベス濃度計 (TR-927 型) によりオルソクロマチックフィルターを使用して測定した結果、光学濃度は、2.7 であった。(以下記載の光学濃度は同様の方法で測定した。)

次に、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタ

レートフィルム（厚さ $250\mu\text{m}$ ）上に、感光性樹脂層組成物1を流延し、 60°C で3時間乾燥し、乾燥膜厚 $650\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を得た。

この感光性樹脂層上に部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ケン化度80、重合度650）のエタノール／水＝50／50を溶媒とした濃度30%の液を乾燥後 $1\mu\text{m}$ になるように塗布した後に、先に作製しておいた光学濃度変化層を形成したフィルム層をローラー圧着しながら装着した。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材を「FX400-AP」（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、光学濃度変化層に半導体レーザー（波長 830nm 、ビーム直径 $20\mu\text{m}$ ）を用いて、 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ でイメージ照射し画像を形成した。レーザー光の照射された部分は、光学濃度が0.3であった。

その後、ケミカルランプ10本を持つ露光機により、光学濃度変化層を通じて 60mm の距離から2分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

露光後、フィルム層と光学濃度変化層を手で剥離した。剥離力は、“テンシロン”UTM-4-100型（（株）オリエンテック製）で引き取りスピード $200\text{mm}/\text{分}$ で測定したところ、 $3\text{g}/\text{cm}$ であり容易に剥離することができた。（以下、剥離力は同様の方法で測定した。）

次いで、ブラシ式現像機を使用して 25°C の水により、約1分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部分を洗い出してレリーフ像を形成した。

光学濃度変化層に形成した画像と同じレリーフ像が形成された感光性樹脂印刷版が得られた。この版は、凸版印刷版として使用できる。

実施例2

フィルム層1上に光学濃度変化層組成物2をバーコーターを用いて塗布し、 140°C の熱風中で2分間乾燥して、膜厚 $4.0\mu\text{m}$ の光学濃度変化層を形成した。光学濃度は、4.3であった。

その後は、実施例1と同様の方法で感光性樹脂印刷版材を作製した。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材を「FX400-AP」（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、高光学濃度層に半導体レーザー（波

長 830 nm、ビーム直径 20 μ m) を用いて、1000 mJ / cm² でイメージ照射し画像を形成した。レーザー光照射部分の光学濃度は、0.2 であった。

その後は、実施例 1 と同様の方法で露光および現像を行い感光性樹脂印刷版を得た。良好なレリーフ像が得られた。

実施例 3

フィルム層 1 上に炭素の薄膜をスパッタリングにより形成した。薄膜の厚さは 300 オングストローム、光学濃度は 2.6 であった。

その後は、実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂印刷版材を作製し、半導体レーザーにより光学濃度変化層に画像を形成した。レーザー照射部分の光学濃度は、0.4 であった。

実施例 1 と同様の製造方法で感光性樹脂印刷版を得た。良好なレリーフ像が形成されていることをわかった。

実施例 4

フィルム層 3 上にテルルの薄膜を真空蒸着によって形成した。薄膜の厚さは 280 オングストローム、光学濃度は 2.7 であった。

その後は、実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂印刷版材を作製し、実施例 1 と同様にレーザー光で光学濃度変化層に画像形成をした。レーザー照射部分の光学濃度は 0.4 であった。実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂印刷版を得た。良好なレリーフ像が得られた。

実施例 5

フィルム層 3 上に光学濃度変化層組成物 2 をバーコーターを用いて塗布し、100℃の熱風中で2分間乾燥して膜厚 1.5 μ m の光学濃度変化層を設けた。光学濃度は 2.2 であった。

実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂印刷版材を作製し、実施例 1 と同様にレーザー光で光学濃度変化層に画像形成した。レーザー照射部分の光学濃度は 0.2 であった。その後、実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂印刷版を得た。良好なレリーフ像が得られた。

実施例 6

フィルム層 3 上に炭素／亜鉛が 75 重量部／25 重量部の組成物からなる薄膜

を同時真空蒸着によって形成した。薄膜の厚さは150オングストローム、光学濃度は、2.3であった。

実施例1と同様の方法で感光性樹脂印刷版材を作製し、実施例1と同様にレーザー光で光学濃度変化層に画像形成した。レーザー照射部分の光学濃度は0.3であった。その後、実施例1と同様の方法で感光性樹脂印刷版を得た。良好なレリーフ像が得られた。

実施例7

感光性樹脂層組成物2を125 μ mのポリエステル系接着剤塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルムの支持体と実施例1と同じ光学濃度変化層を塗布したフィルム層とで挟むようにして、120℃に加熱したプレス機でプレスし、感光性樹脂層が1.7mmの感光性樹脂印刷版材を得た。

得られた感光性樹脂印刷版材を「FX400-AP」（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、光学濃度変化層に半導体レーザー（波長830nm、ビーム直径20 μ m）を用いて、800mJ/cm²でイメージ照射し画像を形成した。レーザー光照射部分の光学濃度は、0.3であった。

まず、支持体側からケミカルランプ10本と持つ露光機で、60mmの距離から2分間露光した。その後、同じ露光機により、光学濃度変化層を通じて6分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

フィルム層と光学濃度変化層を手で剥離した。剥離力を測定したところ、2g/cmであり容易に剥離することができた。

次いで、ブラシ式現像機を使用して界面活性剤を0.5%入れた50℃の水により、約7分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部分を洗い出してレリーフ像を形成した。その後、60℃に加熱した熱風オーブンで乾燥し、その後、上記のケミカルランプを持つ露光機で、レリーフ側から6分間露光して感光性樹脂印刷版を得た。

光学濃度変化層上に形成した画像と同じレリーフ像が形成された感光性樹脂印刷版が得られた。この印刷版はフレキソ印刷に使用できるものである。

実施例8

フィルム層 1 に、光学濃度変化層 3 の熱発色層組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、膜厚 $15\text{ }\mu\text{m}$ の熱発色層を形成した。

さらにその上に光学濃度変化層 3 記載の光熱変換物質層組成物をバーコーターを用いて塗布、乾燥して、膜厚 $4\text{ }\mu\text{m}$ の光熱変換物質層を形成したフィルムを得た。このフィルムは透明性の良好な緑色をしていた。このフィルムの光学濃度は 0.3 であった。

次に、支持体であるポリエステル系接着剤が塗布されたポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ $250\text{ }\mu\text{m}$ ）上に、上記感光性樹脂層組成物 1 を流延し、 60°C で 3 時間乾燥し、乾燥膜厚 $650\text{ }\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を得た。

この感光性樹脂層上に、部分ケン化ポリ酢酸ビニル（ケン化度 80、重合度 650）のエタノール／水＝50／50 を溶媒とした濃度 30% の液を乾燥後 $1\text{ }\mu\text{m}$ になるように塗布した後に、先に作製しておいた光学濃度変化層を形成したフィルム層をローラー圧着しながら装着した。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材を「FX400-AP」（製版機、東レエンジニアリング（株）製）に装着し、半導体レーザー（波長 830 nm 、ビーム直径 $20\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて、 $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ でイメージ照射したところ光学濃度変化層に画像が形成できた。発色した部分の光学濃度は 2.6 であった。

その後、紫外線を発するケミカルランプ（三菱電機株式会社製、FL20SBL-360）10 本を持つ露光機により、光学濃度変化層を通じて 60 mm の距離から 2 分間露光した。版材のエッジ部分には遮光フィルムを掛けてエッジ部が照射されないようにした。

露光後、フィルム層と光学濃度変化層を剥離した。剥離力は、 $3\text{ g}/\text{cm}$ であった。次いで、ブラシ式現像機を使用して 25°C の水により、1 分間現像して、感光性樹脂層の未架橋部部分を洗い出してレリーフ像を形成した感光性樹脂印刷版を得ることができた。この版は、凸版印刷版として使用できる。

実施例 9

実施例 1 において、感光性樹脂層上に光学濃度変化層を形成したフィルムを装着するときに、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの溶液を塗布した後に装着していたのを、部分ケン化ポリ酢酸ビニルの溶液なしでフィルム装着をして感光性樹脂印刷

版材を作成した。

このようにして得られた感光性樹脂印刷版材を実施例 1 と同様のレーザーでイメージ照射し、ケミカル灯で露光した。

その後、フィルム層と光学濃度変化層を手で剥離したが非常に重たかった。剥離力を測定したところ、 23 g/cm であった。

次いで、実施例 1 と同様に現像したところ、良好なレリーフ像を得ることができた。

比較例 1

フィルム層 1 に光学濃度変化層組成物 1 の乾燥膜厚 $1.1 \mu\text{m}$ のフィルムを得た。光学濃度は 1.7 であった。

これを、実施例 1 と同様にして感光性樹脂印刷版材を作製し、レーザー光で画像形成した。レーザー照射部の光学濃度は 0.2 であった。その後、実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂印刷版を製造した。

ブラシ式現像機による未硬化部分の洗い出しのときに、現像できない問題が発生した。これは、光学濃度変化層の光学濃度が低いために、ケミカルランプによる露光作業のときに、紫外線が光学濃度変化層を透過し、感光性樹脂層全体を硬化させた為と考えられる。

比較例 2

フィルム層 2 を使用する以外は、実施例 1 と同様の方法で感光性樹脂印刷版材を得た。

また、実施例 1 と同様の方法で印刷版を製造した。できた印刷版のレリーフを観察したところレリーフのエッジ部がなだらかで、印刷時にインキがエッジ部に付着し被印刷体に印刷してしまうものであることがわかった。

これはフィルム厚みが厚いためにケミカルランプによる露光中にフィルム層を透過した光が散乱し、レリーフエッジまで光硬化してしまったことが原因と考えられる。

産業上の利用可能性

本発明は原画フィルムが不要な感光性樹脂印刷版材であり、凸状レリーフ像を

形成することができる。したがって、凸版印刷やフレキソ印刷に好適に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. 支持体上に感光性樹脂層、光学濃度変化層を少なくとも有し、さらに感光性樹脂層と光学濃度変化層の間にフィルム層を有することを特徴とする感光性樹脂印刷版材。

2. フィルム層が厚さ1～30 μm であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の感光性樹脂印刷版材。

3. 光学濃度変化層が、レーザー光照射前の光学濃度が2.0以上または0.5以下であり、レーザー光照射後の光学濃度が、それぞれ0.5以下または2.0以上に変化することを特徴とする請求の範囲第1項または2項に記載の感光性樹脂印刷版材。

4. 感光性樹脂層が300～400 nmの波長の光により光硬化可能な層で、かつ厚みが0.1～1.0 mmであることを特徴とする請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の感光性樹脂印刷版材。

5. 感光性樹脂層とフィルム層の間にフィルム剥離層を有することを特徴とする請求の範囲第1～4項のいずれかに記載の感光性樹脂印刷版材。

6. 光学濃度変化層に画像を形成する工程、その画像を通して感光性樹脂層を露光して潜像を形成する工程、感光性樹脂層からフィルム層と光学濃度変化層を剥離する工程、感光性樹脂層を現像する工程を、この順に少なくとも有することを特徴とする凸状の感光性樹脂印刷版の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/095, G03F7/11, G03F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/095, G03F7/11, G03F7/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 9403838, A (E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 17 February, 1994 (17.02.94) & JP, 7-506201, A & EP, 654150, A & US, 5262275, A	1-6
X Y	JP, 10-198036, A (Konica Corporation), 31 July, 1998 (31.07.98) (Family: none)	1-4, 6 5
X Y	EP, 803769, A (AGFA-GEVAERT N.V.), 29 October, 1997 (29.10.97) & JP, 10-62976, A & US, 5922502, A	1-4 5, 6
Y	EP, 753415, A (KONICA CORPORATION), 15 January, 1997 (15.01.97) & JP, 9-76652, A & US, 5698363, A	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
13 November, 2000 (13.11.00)

Date of mailing of the international search report
28 November, 2000 (28.11.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/095, G03F7/11, G03F7/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/095, G03F7/11, G03F7/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 9403838, A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) Y) 17. 2月. 1994 (17. 02. 94)、 & JP, 7-506201, A&EP, 654150, A&US, 5262275, A	1-6
X Y	JP, 10-198036, A (コニカ株式会社)、31. 7月. 1998 (31. 07. 98)、(ファミリーなし)	1-4, 6 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

13. 11. 00

国際調査報告の発送日

28.11.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	EP, 803769, A (AGFA-GEVAERT N.V.)、29. 10月. 1997 (29. 10. 97)、 & JP, 10-62976, A&US, 5922502, A	1-4 5, 6
Y	EP, 753415, A (KONICA CORPORATION)、15. 1月. 1 997 (15. 01. 97)、 & JP, 9-76652, A&US, 5698363, A	1-6